Versuche zur Darstellung neuer Metallverbindungen des Acetylens und Benzols.

Nebst einem Anhang:

I. Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Calciumcarbid.

II. Eine Methode zur massanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Franz Küspert

aus Wunsiedel.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3

1898.

Versuche
zur Darstellung neuer Metallverbindungen des Acetylens und Benzols.

Nebst einem Anhang:

I. Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Calciumcarbid.

II. Eine Methode zur massanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
(Sektion II)
der
Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Franz Küspert
aus Wunsiedel.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

München
Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse Nr. 3
1898.

Meinen Eltern

in dankbarer Liebe gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München auf Anregung und unter liebenswürdigster Leitung des Herrn Professor Hofmann ausgeführt. Ihm, sowie Herrn Geheimrat Professor v. Baeyer und Herrn Professor Muthmann sage ich den gebührenden Dank für das mir stets bewiesene Interesse.

Inhalt.

Theoretischer Teil. Seite

Experimenteller Teil.

I. A) Versuche mit Acetylen 11

Einleitung. Darstellung und Reinigung des Acetylens 11

Dessen Wirkung auf:

a) Kupfersalze

1. Verhalten alkoholischer Cuprisalzlösungen 12

2. Verhalten ammoniakalischer Cuprisalzlösungen 16

b) Silbersalze 19

c) Quecksilbersalze

Acetylen und Merkurisalze:

1. Merkurinitrat 20

2. Merkurinatriumnitrit 22

3. Merkurichlorid 24

4. Unschmelzbarer Präcipitat und Millons Basis 25

5. Schmelzbarer Präcipitat 26

Acetylen und Merkurosalze: Merkuronitrat 28

d) Feinverteilte Metalle 28

Uebersicht über den Abschnitt 30

Anhang. Zur quantitativen Bestimmung des Acetylens 31

B) Versuche mit Benzol 34

II. Anhang. Einwirkung von Leuchtgas auf Schweizers Reagens.

1. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Calciumcarbid . . 39

2. Eine Methode zur massanalytischen und gasometrischen Bestimmung des Hydroxylamins und Hydrazins 41

Theoretischer Teil.

So fruchtbar sich die Valenzlehre seither auf dem Gebiete der organischen Chemie erwiesen hat, so wenig Sicheres vermag sie für die Theorie der anorganischen Verbindungen zu bieten.

Infolge der Wandelbarkeit der Valenz ist es z. B. nicht zulässig, aus der Existenz des Phosphorpentachlorides auf die Existenz eines Pentajodides zu schliessen, ebensowenig als der Schluss vom Dijodid auf ein Dichlorid berechtigt ist.

Für derartig einfache Verbindungen musste eben die Annahme einer von Fall zu Fall wechselnden Wertigkeit genügen, um Widersprüche zu lösen; für eine grosse Anzahl komplizierterer Verbindungen jedoch, z. B. für die Doppelsalze und Metallammoniake, sind die Anschauungen der Valenzlehre zur Erklärung ungenügend, weil zu eng umgrenzt. Daher nahm Werner[1]) an, dass ausser den Kräften, die zwischen den einzelnen Atomen eine gegenseitige Bindung im Sinne der Valenztheorie herstellen, ein davon unabhängiges Prinzip existiere, welches die Zusammenlagerung von Molekülen bewirkt; dass jedes Atom die Fähigkeit und das Bestreben habe, den Raum um sich in gesetzmässiger Weise mit anderen Atomen oder mit Molekülen zu erfüllen, gleichviel, ob letztere im Sinne der Valenztheorie gesättigt oder ungesättigt sind.

Die Anzahl der Atome, Reste oder Moleküle, welche direkt um das betreffende Zentralatom gelagert sind, so dass alle neu hinzukommenden Atome oder Reste etc. ausserhalb dieser ersten Sphäre zu liegen kommen, nennt Werner die Koordinationszahl.

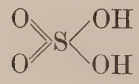
---

1) Zeitschr. anorg. Ch. 3, 267; 8, 153; 9, 382; 12, 46; 14, 20 u. 30. S. auch Hofmann, ebendas. 14, 265.

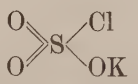
Zur Erläuterung diene ein von Werner[1]) selbst gebrauchtes Beispiel.

Die Koordinationszahl beträgt beim Schwefel 4. Im Schwefeltrioxyd nun ist mit Absättigung der sechs Valenzen die Grenze im Sinne der Wertigkeitslehre erreicht; trotzdem kann eine in der Ebene noch freie vierte Koordinationsstelle (*) besetzt werden durch Wasser, Chlorkalium, Ammoniak etc.

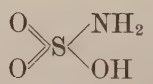
Diese Anlagerungsprodukte erfahren jedoch sofort eine Umlagerung in die Valenzverbindungen:



Schwefelsäure



Chlorsulfonsaures Kalium



Amidosulfosäure

was hinreichend erklärlich ist aus der Leichtbeweglichkeit der Bestandteile des Wassers etc. und aus dem stark saueren Charakter des Schwefeltrioxyds.

Aller Voraussicht nach müssen sich aber doch, wenigstens in einigen Fällen, die primären Anlagerungsprodukte isolieren lassen, ehe eine Umlagerung eintritt.

Die Kohlenwasserstoffe Acetylen, Aethylen und Benzol schienen bezüglich ihres Verhaltens zu Metallsalzen in dieser Richtung einer Untersuchung wert und es ist mir gelungen, die Zahl der schon bekannten Verbindungen durch einige neue Beispiele zu vermehren.

---

1) l. c. 9, 382.

Experimenteller Teil.

I.

A) Versuche mit Acetylen.

Bisher ist nur eine Verbindung, nämlich $SbCl_5C_2H_2$[1]) bekannt geworden, von der man annehmen kann, dass das Acetylen in ihr angelagert sei; die übrigen Verbindungen[2]) sind als Salze des wie eine Säure wirkenden Acetylens aufzufassen.

Da bei den früheren Arbeiten (l. c.) wässrige oder ammoniakalische, also stark dissociierte Schwermetallsalzlösungen verwendet wurden, so kam der saure Charakter des Kohlenwasserstoffs leicht zur Geltung und äusserte sich in der Bildung salzartiger Acetylide.

Nun sind alkoholische Lösungen nur unvollkommen elektrolytisch gespalten, mithin liess sich vermuten, dass dieselben anders reagieren würden als wässrige. Diese Vermutung bestätigte sich, als man Acetylen auf eine Lösung von wasserfreiem Cuprichlorid in absolutem Alkohol einwirken liess.

Vor einer eingehenden Besprechung des hiebei erhaltenen Anlagerungsproduktes Kupferchlorüracetylen $Cu_6Cl_6C_2H_2$ sollen einige Angaben über das verwendete Acetylen Platz finden.

Darstellung und Reinigung des Acetylens.

Zur Entwicklung liess man Wasser auf mässig zerkleinertes Calciumcarbid einwirken, das sich in einem mit doppelt durchbohrtem

1) Berthelot und Jungfleisch, Ann. Suppl. 7, 253.

2) Berthelot, Ann. 138, 245; 139, 150. — Blochmann, Ann. 173, 174. — Plimpton, Proc. chem. soc. 1892, 109—111 und Journ. chem. soc. 1894, 264—269. — Keiser, Ann. chem. journ. 14, 285; 15, 535. — Willgerodt, Ber. 28, 2107.

Stopfen versehenen dickwandigen Erlenmeyerkolben befand. Die Bohrungen trugen zwei Glasröhren, deren eine zur Erzeugung eines konstanten Gasstromes mit der regulierten Wasserleitung verbunden war; aus dieser floss von $^1/_4$ zu $^1/_4$ Minute Wasser zu.

Zur Reinigung des Acetylens von Ammoniak und Phosphorwasserstoff[1]) leitete ich es über Bromwasser, dann Natronlauge und zuletzt, um es zu trocknen, über konzentrierte Schwefelsäure. Diese wird zwar durch das Gas allmählich unter Braunfärbung verändert, doch findet erst nach einigen Tagen die Verflüchtigung eines aldehydartig stechend riechenden Körpers[2]) statt, der eine Verunreinigung der Präparate zur Folge haben kann. Daher ist es zweckmässig, die Schwefelsäure im Trockengefäss alle 2—3 Tage zu erneuern.

Kaliumpermanganat eignet sich nicht gut zur Oxydation des Phosphorwasserstoffs, weil beträchtliche Mengen Permanganats durch das Acetylen selbst reduziert werden, so dass eine häufige Erneuerung der Lösung nötig ist.

Das gereinigte und getrocknete Acetylen kam zur Verwendung in einer Reihe von durch Kork und Glasrohr verbundenen $^1/_4$ Liter Erlenmeyerkolben, deren letzter ein Bunsenventil trug; die hierdurch erzeugte Drucksteigerung sollte die Gasabsorption seitens der vorgelegten Flüssigkeiten befördern.

a) I. Kupferchlorür-Acetylen

$Cu_6Cl_6C_2H_2$.

Bei der Einwirkung von Acetylen auf eine gesättigte Lösung von wasserfreiem Cuprichlorid in absolutem Alkohol wurden folgende Erscheinungen beobachtet: die vorher dunkelgrüne Flüssigkeit wird nach einigen Tagen braungrün und reagiert salzsauer, die Abscheidung weisser Nadeln hat begonnen. Neben Cuprichlorid, das unverändert geblieben, findet sich in der eigentümlich harzartig riechenden Flüssigkeit auch Cuprochlorid, durch die Salzsäure in Lösung gehalten. Verdünnt man mit Wasser, so fällt es fast augenblicklich aus. Aber die weisse Farbe desselben macht bald einer rotvioletten Platz; alsdann liegt das bekannte explosive Kupferacetylür vor.

Die Reduktion des Cuprichlorids zu Cuprochlorid ist zweifellos durch das Acetylen bewirkt worden, denn eine unter den gleichen

1) Willgerodt, Ber. 28, 2107—2109.

2) Nach Zeisel, Ann. 191, 368, entsteht Crotonaldehyd.

Bedingungen hergestellte absolut-alkoholische Lösung jenes Salzes wurde bei einem blinden Versuch selbst nach fünfwöchentlichem Stehen in keiner Weise verändert.

Ausserdem liess sich nachweisen, dass der erwähnte harzartige Geruch von einem Acetylenabkömmling, offenbar von einem Chloranlagerungsprodukte, stammte. Zu diesem Zweck wurde die Lösung bei ca. 70° unter vermindertem Druck destilliert; dabei wurde ein farbloses Destillat erhalten, welches sich mit Wasser trübte und mit ammoniakalischer Silberlösung eine gelbe, explosive Fällung von Acetylensilber gab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entwickelte sich der Geruch nach Acetylen; das weggehende Gas erzeugte in einer Lösung von Silbernitrat den für Acetylen charakteristischen Niederschlag.

Durch Verdünnen der kupferhaltigen, ursprünglichen Lösung mit Wasser und nachheriges Ausschütteln mit Aether wurde eine goldgelbe Solution erhalten, aus welcher nach dem Verdunsten des Lösungsmittels gelbe ölige Tropfen zurückblieben. Mit Zinkstaub erhitzt lieferten auch sie Acetylen.

Die oben kurz erwähnten weissen Nadeln, welche durch Einwirkung von Acetylen auf die absolutalkoholische, wasserfreie Cuprichloridlösung nach und nach in reichlicher Menge entstehen, bilden die neue Verbindung $Cu_6Cl_6C_2H_2$.

Unter dem Mikroskop stellen sie langgestreckte, anscheinend monokline Krystalle vor, deren Endflächen meist undeutlich entwickelt sind. In Formen, die an die Karlsbader Zwillinge des Feldspats erinnern, wurde die Substanz aus einer absolut methylalkoholischen Lösung gewonnen.

Explosive Eigenschaften hat die Verbindung nicht; beim Erhitzen im Rohr schmilzt sie unter Abgabe von etwas brennbarem Gas. Gegen Wasser ist sie sehr empfindlich, daher muss man beim Waschen mit absolutem Alkohol und Aether rasch verfahren und schnell trocknen, sonst tritt oberflächliche Rotfärbung ein durch Bildung von Cuproacetylid (s. o.).

Ist dadurch die Anwesenheit von Acetylen in der vorliegenden Substanz bewiesen und das Vorhandensein von Cuprosalz wahrscheinlich gemacht, so wird dies erhärtet und sicher festgestellt durch folgende Versuche:

Wässeriges Ammoniak gibt unter teilweiser Lösung rotes Cuproacetylid. Salzsäure entwickelt beim Erwärmen Acetylen, nachweisbar durch ammoniakalisches Silbernitrat. Die salzsaure Lösung lässt beim Uebersättigen mit Natronlauge gelbes Cuprohydroxyd fallen.

Kocht man das Acetylen nicht weg, so verursacht es eine Rötlichfärbung der Fällung.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $Cu_6Cl_6C_2H_2$:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Cu	61,45 %	61,48 %	61,60 %	61,68 %
C	3,87	4,06	4,23	3,69
H	0,32	0,51	0,43	0,64
Cl	34,35	34,42	34,66	—

Da keine Jodoformreaktion auf Alkohol zu erhalten war, so ist sämtlicher Kohlenstoff als Acetylenkohlenstoff vorhanden.

Betreffs der quantitativen Methoden ist zu bemerken, dass die Kupferbestimmungen wie folgt ausgeführt wurden: Die Substanz wurde, in verdünnter Salzsäure suspendiert, mit Schwefelwasserstoff digeriert. Das Schwefelkupfer kam nach dem Auswaschen samt dem Filter noch feucht in einen gewogenen Porzellantiegel, wurde darin getrocknet und dann verglüht. Durch wiederholtes Befeuchten mit Salpetersäure, Eintrocknen und Glühen erhielt man wägbares Kupferoxyd. Eine Bestimmung wurde nach dem von Muthmann und Mawrow[1]) angegebenen Verfahren ausgeführt: die in Sulfat übergeführte Substanz wurde mit unterphosphoriger Säure reduziert und das ausgeschiedene Metall gewogen.

Die Verbrennung muss mit grosser Vorsicht geschehen, da die Substanz ihr Acetylen beim Erwärmen leicht verliert.

Zur Chlorbestimmung erwärmte man das Kupferchlorür-Acetylen mit salpetersaurer Silbernitratlösung und reduzierte das ausgeschiedene Chlorsilber zu Metall.

Es bedarf kaum der Erwähnung, dass die Nichtexplosivität der neuen Verbindung und die leichte Abspaltbarkeit des Acetylens deutlich genug für das Vorliegen eines Anlagerungsproduktes sprechen.

Die Strukturbeziehungen zwischen Chlorür und dem Kohlenwasserstoff zu diskutieren, dürfte noch nicht am Platze sein, denn eine Erklärung auf dem Boden der Valenzlehre ist wohl ausgeschlossen, und eine Darlegung der Koordinationsverhältnisse im Sinne der Werner'schen Theorie würde verfrüht sein, so lange nicht eine grössere Anzahl derartiger Verbindungen bekannt ist.

---

1) Zeitschr. anorg. Ch. 11, 268.

Eine mit der Valenztheorie in Einklang zu bringende Substanz, Cuproacetylid [1]), entsteht aus dem Cuprochloridacetylen beim Zusammenbringen mit Wasser, das auf das Cuprochlorid einwirkt unter Bildung von Cuprohydroxyd und freier Salzsäure. [2]) Die Konzentration der letzteren ist so gering, dass sie die Bildung von Cuproacetylid aus dem Hydroxydul und Acetylen nicht hindern kann.

Verdünntalkoholische Cuprichloridlösungen

verhalten sich gegenüber Acetylen so, wie wenn sie aus zwei Teilen bestünden: einem wässerigen und einem absolutalkoholischen; d. h. neben der Acetylidbildung verläuft ein Prozess, welcher zur Entstehung von Kupferchlorüracetylen führt. Gleichzeitig aber entsteht durch einen später zu erklärenden Vorgang ein Oxydationsprodukt des Acetylens.

Die erhaltenen Körper sind also nicht einheitlich.

Schon eine gesättigte Lösung von krystallisiertem Cuprichlorid $CuCl_2 2H_2O$ lässt erkennen, welchen Einfluss das Wasser durch seine dissociierende Kraft auszuüben im stande ist. Zwar enthält die durch Acetylen veränderte Lösung dieselben Substanzen wie bei Anwendung wasserfreien Chlorids, aber die unlöslichen Einwirkungsprodukte sind verschieden vom Kupferchlorüracetylen: es sind gelb- bis rotbraune zarte Nadeln, welche beim Erhitzen im Rohr versprühen. An Ammoniak wird Cuprooxyd und Chlor abgegeben, zurück bleibt ein amorpher, braunschwarzer, explosiver Rückstand. In Salzsäure erfolgt unter Abspaltung von Acetylen nur teilweise Lösung. Der ungelöst bleibende amorphe Körper hat kohlige Beschaffenheit und enthält weder Kupfer, noch Chlor; in der Salzsäure findet sich Cuprochlorid gelöst.

Cyankaliumlösung entwickelt in der Wärme ebenfalls Acetylen und hinterlässt denselben Rückstand.

Je mehr Wasser nun dem Alkohol beigemischt ist, desto dunkler ist die Farbe der ausgeschiedenen Gemische, desto lebhafter versprühen sie. Es ist also mehr von dem kohligen Körper wie auch von Acetylid vorhanden.

---

1) Nach Keiser (Am. chem. journ. 14, 285) hat dies in ganz reinem Zustand die Formel Cu_2C_2.

2) Man kann dies leicht beobachten, wenn man das weisse, schwerlösliche Kupferchlorür bei Sauerstoffausschluss 2—3 mal mit destilliertem Wasser dekantiert. Es tritt Gelbfärbung ein, die von der hydrolytischen Spaltung: $CuCl + HOH = CuOH + HCl$ herrührt.

Bei einem Wassergehalt von 50 % findet nur noch sehr langsame Einwirkung des Acetylens statt.

Diese Vorgänge wurden auch quantitativ kontrolliert:

$CuCl_2 2H_2O$ gelöst in Alkohol von:		% Gehalt an C in den abgeschiedenen Gemischen:
99,9 %	I.	4,51 %
96,0	II.	9,77
75,0	III.	16,57
50,0	IV.	—

Vollständige Analysen.

	I.	II.	III.
Cu	62,29 %	57,11 %	61,23 %
C	4,51	9,77	16,57
H	0,90	1,00	1,64
Cl	nicht bestimmt	31,22	kein Chlor.

In III waren 6,10 % salzsäureunlöslichen Rückstands.

Dass der mehrfach erwähnte kohlige Rückstand, welcher beim Behandeln der besprochenen Substanzen mit Säuren, wie mit Cyankaliumlösung zurückbleibt, ein Oxydationsprodukt des Acetylens ist, wird der nächste Abschnitt lehren. Allem Anschein nach ist er sehr ähnlich der von Söderbaum[1]) beschriebenen „Humoidsubstanz".

2. Einwirkung des Acetylens auf ammoniakalische Cuprisalzlösungen.

Ich habe unabhängig von Söderbaum[1]) ebenfalls dieses Gebiet bearbeitet, bin aber zu Resultaten gekommen, die in einem ganz wesentlichen Punkte von den Ergebnissen seiner Versuche abweichen.

Söderbaum gibt nämlich an, dass Acetylen mit den ammoniakalischen Lösungen von Cuprisulfat, -chlorid, -nitrat, sowie mit wässrigem Acetat unter Bildung schwarzer, explosiver „Cupriacetylide" reagiere, die in ihrer Zusammensetzung wenig von einander abweichen.

Die gemachten Erfahrungen jedoch zeigen, dass diese Cupriacetylide, trotzdem ihre Zusammensetzung selbst unter verschiedenen Bedingungen relativ konstant ist, weder einheitlicher Natur, noch Cuprisalze sind.

Ich arbeitete mit Schweizers Reagens, mit den oben benannten, sowie mit ammoniakalischen Lösungen von Cupriacetat und

1) Ber. 30, 716 u. 814.

bas. Carbonat und erhielt daraus durch Einwirkung des Acetylens unter völliger Entfärbung der Flüssigkeiten schwarze, explosive Niederschläge, welche nur aus Kupfer, Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestanden, wie die Söderbaum'schen.

Konzentrierte Schwefelsäure verändert sie nicht, mit rauchender Salpetersäure findet manchmal Explosion statt. Warme, verdünnte Salzsäure, sowie Cyankaliumlösung machen Acetylen frei, letztere, ohne dass Cyan entsteht. Die salzsaure Lösung, von dem beim Lösen bleibenden kohligen Rückstand in Natronlauge abfiltriert, gibt gelbes Cuprohydroxyd. Dass nicht erst beim Lösen des „Cupriacetylids" in Salzsäure eine Oxydation des Acetylens stattgefunden hat, welche zur Bildung des schwarzen Rückstands (der sogen. humoiden Substanz) führte, geht zur Genüge aus dem Verhalten der Explosivkörper gegen Cyankaliumlösung hervor; eine Cupriverbindung hätte damit Cyan abspalten müssen.

Ausserdem wog der nach dem Behandeln mit Cyankaliumlösung bleibende Rückstand ebenso viel wie der mit Salzsäure erhaltene,[1]) so dass also mit dem Auflösen in letzterer keine Oxydation verbunden sein kann, da durch eine solche die Menge des „humoiden Körpers" hätte vermehrt werden müssen.

Die Oxydation des Acetylens zu der kohligen Substanz und die Reduktion des Kupferoxyds zu Oxydul hat also bereits in der ammoniakalischen Lösung stattgefunden; Acetylen und Cuprooxyd vereinigten sich zu dem die Explosivität bedingenden Cuproacetylid.[2])

Dieses, gemischt mit kohligen Oxydationsprodukten des Acetylens, ist das Einwirkungsprodukt dieses Gases auf ammoniakalische Cuprisalzlösungen.

In Aceton gelöstes Acetylen gibt mit Schweizer'schem Reagens ähnliche, aber acetylidreichere Niederschläge.

Die unten folgenden Analysenresultate bestätigen die schon gemachte Angabe, dass die Zusammensetzung der aus ammoniakalischen Cuprisalzlösungen mit Acetylen erhältlichen Körper selbst unter ziemlich abweichenden Bedingungen relativ konstant sei. Die Unterschiede können sich, wie aus den Analysen Söderbaums (l. c.) hervorgeht,

---

1) cfr. unten die quantitativen Analysen.

2) Daraus erklärt sich auch ungezwungen die Gewichtszunahme der Substanzen im Exsikkator, wie sie Söderbaum beobachtete. Kupferoxydul nimmt Sauerstoff auf und geht in Oxyd über.

sogar innerhalb der Fehlergrenzen bewegen, wenn Temperatur und Konzentration der Lösungen gleich bleiben.

Daher existiert anscheinend ein ziemlich festes Reaktionsverhältnis zwischen Cuprioxyd und Acetylen.

Leider war eine quantitative Kontrolle desselben nicht möglich, da sich eine geeignete Methode zur Bestimmung des Acetylens neben dem Gesamtkohlenstoff nicht ausfindig machen liess (s. u.)

Analysen der aus ammoniakalischen Cuprisalzlösungen mit Acetylen erhaltenen Produkte.

I. Aus Schweizers Reagens:

	1. bei 16°	2. bei 0°	3. bei 16°
Cu	61,51 %	61,51 %	64,19 %
C	25,83		26,97
H	2,05		
O	10,61		

II. Aus ammoniakalischem Cuprisulfat bei 16°:

Cu	64,10 %
C	29,95
H	2,00
O	3,95

24,51 % in CyK unlöslicher Rückstand (Söderbaum erhielt ca. 25 % aus dem mit Salzsäure behandelten Material).

III. Analyse eines kohligen Rückstandes:

C	63,18 %
H	3,68
O	33,14
	100,00

Aus diesen Zahlen berechnet sich annähernd das Verhältnis 13C:9H:5O, während Söderbaum 12C:4H:3O fand.

Zusammenfassung.

Während bei der Einwirkung des Acetylens auf absolutalkoholische, wasserfreie Lösungen von Cuprichlorid eine Chlorierung des Kohlenwasserstoffs ohne Nebenreaktionen vor sich geht, etwa entsprechend den Gleichungen:

$$\text{I. } 2CuCl_2 + C_2H_2 = 2CuCl + C_2H_2Cl_2$$

$$\text{II. } 6CuCl + C_2H_2 = Cu_6Cl_6C_2H_2$$

zeigen die in verdünnt-alkoholischen Lösungen verlaufenden Reaktionen Aehnlichkeit mit den Vorgängen in einer wässrigen Cupriacetatlösung.[1]) Wie hier die Essigsäure dem Acetylen gegenüber eine schwächere Säure ist, so ist in der wasserhaltigen, nicht sehr stark dissociierten alkoholischen Lösung die Menge der Salzsäure zu gering, um jenes an der Reaktion mit Kupfer zu verhindern.

Daneben verläuft obiger Prozess, aber umsomehr in den Hintergrund tretend, je mehr Wasser zugegen ist.

Wie in der wässrigen Acetatlösung, so findet in ammoniakalischen Flüssigkeiten ausschliesslich die Bildung von Cuproacetylid und kohligen Substanzen statt, im letzteren Falle dadurch unterstützt, dass sich Ammoniak des negativen Restes bemächtigt.

Aus dem Vorhergehenden ist ersichtlich, dass, soweit bis jetzt bekannt, das Acetylen nur mit einwertigem Kupfer in Verbindung zu treten vermag. Sowohl das Anlagerungsprodukt Kupferchlorüracetylen $Cu_6Cl_6C_2H_2$ als auch das Substitutionsprodukt Cu_2C_2[2]) enthalten das Metall in der Oxydulform. Auf zweiwertiges Kupfer wirkte das Acetylen in den besprochenen Fällen reduzierend.

b) Acetylen und Silbersalze.

Eine alkoholische Silbernitratlösung gibt nach Béhal[3]) einen ebenso explosiven Niederschlag, wie wässriges Silbernitrat. Die Bildungstendenz des Silberacetylides ist so gross, dass aus letzterem der grösste Teil der Salpetersäure ausgeschieden wird.[4])

Auch Silbernitrit und Hyponitrit werden durch Acetylen derart verändert, dass Acetylid entsteht; aus dem Hyponitrit wird auch metallisches Silber ausgeschieden.

Ein Anlagerungsprodukt ist nicht bekannt.

c) Quecksilber

zeigt ein sowohl von dem des Kupfers als auch von dem des Silbers abweichendes Verhalten gegen Acetylen, insoferne, als anscheinend

---

1) Eine solche liefert den schwarzen, explosiven Körper.

2) Keiser, Ann. chem. Journ. 14, 285.

3) Ann. chim. phys. [6] 15, 423.

4) $^4/_5$ nach Plimpton (Proc. chem. soc. 1892, 109—111). $^2/_3$ nach Chavastelon (C. r. 1897, 125, 245—246).

nur Verbindungen des zweiwertigen Metalls existieren. Zudem wird aus Merkurisalzen wie Nitrit, Nitrat und Chlorid nur ein Teil der Säure abgespalten, der andere bleibt teilweise am Kohlenstoff, teilweise am Quecksilber.

Dies zeigen die jetzt zu beschreibenden Verbindungen:

1. $C_2Hg_2NO_3OH_2$ aus wässrigem Merkurinitrat mit Acetylen. Hier ist kein Zusammenhang der Salpetersäure mit dem Kohlenstoff, sondern mit dem Quecksilber zu beobachten.

2. $C_4Hg_3N_2O_4H_2$ aus Merkurinatriumnitrit mit Acetylen. Hier sitzt eine Nitroso- oder Isonitrosogruppe am Kohlenstoff, eine Nitritgruppe am Quecksilber.

3. $C_2Hg_3Cl_3$ aus Merkurichlorid in absolutem Alkohol mit Acetylen. Ein Chloratom scheint an Kohlenstoff gebunden zu sein, da durch Natriumkarbonatlösung nur 2 Chlor gegen Sauerstoff ersetzt werden.

1. $C_2Hg_2.No_3.OH_2$.

Die Einwirkung des Acetylens auf eine wässrige Merkurinitratlösung[1]) macht sich bald durch eine weisse Trübung bemerklich. Nach einigen Stunden ist eine reichliche Menge eines weissen Niederschlages entstanden. Wenn derselbe nicht mehr zunimmt, muss man das Einleiten unterbrechen, weil sich sonst eine schwarze, flockige Substanz beimengt.

Man wäscht mit 5proz. Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether und trocknet im Vakuum.

Das so behandelte Präparat ist ein schneeweisses, fein krystallinisches Pulver. Es verzischt beim Erhitzen im Rohr unter Ausstossung roter Dämpfe.

In Wasser und verdünnter Salpetersäure ist es unlöslich, in Salzsäure erfolgt beim Erwärmen langsam Lösung; dabei entsteht ein stark zum Husten reizender, an Phosgen erinnernder Geruch; Acetylen wird nicht abgespalten, ebenso wenig als mit heisser Cyankaliumlösung. Hier macht sich ein an p-Tolunitril erinnernder Geruch geltend.

---

1) In der „Pharmaceutischen Centralhalle“ (1897, 37, 606) findet sich ein Referat über eine mir nicht zugängliche Abhandlung: „Ueber das Verhalten des Acetylens zu einigen Reagentien“, in welcher neben anderen längst bekannten Thatsachen auch diese Reaktion erwähnt ist. Eine Angabe über die quantitative Zusammensetzung liegt nicht vor.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Berechnet für $C_2Hg_2NO_3OH_2$:		Gefunden: I.	II.
Hg	79,36 %	80,68 %	81,17 %
C	4,76	4,53	4,91
H	0,39	0,68	0,90
N	2,77	2,64	2,67
O	12,69	11,47	10,35

Das Quecksilber wurde als Sulfid abgeschieden und gewogen; die übrigen Bestimmungen wurden nach den gebräuchlichen Methoden ausgeführt.

Dass kein Acetylid vorliegt, beweist das Verhalten der Substanz gegen Salzsäure und gegen Cyankalium, sowie die mangelnde Explosionsfähigkeit.

Die zur Aufklärung der Konstitution vorgenommenen Reduktionsversuche etc. haben folgendes ergeben:

1. Natriumamalgam erzeugt keine reduzierend wirkende Substanz, auch keine Blausäure oder ein Cyanid.

2. Die Sulfocyansäurereaktion wurde nicht erhalten, als man die von Quecksilber (durch Schwefelwasserstoff) befreite Substanz mit gelbem Schwefelammonium eindampfte und den wässrigen Auszug des Trockenrückstands prüfte.

Also liegt keine Nitro- oder Nitrosokohlenstoffverbindung vor.

3. Beim Destillieren mit 5proz. Salzsäure geht Aldehyd über, im Rückstand bleibt Calomel und Salpetersäure.

4. 5 g der Verbindung wurden mit Zinn und Salzsäure einen Tag lang digeriert. Das Filtrat von dem hierbei entstandenen Calomel, durch Schwefelwasserstoff von Zinn und Quecksilber befreit und auf dem Wasserbad eingedampft, hinterliess einen gelblichen Rückstand, der an heissen Alkohol Hydroxylaminchlorid abgab. Dies wurde, wie folgt, indentifiziert: aus Fehlings Lösung fiel in der Kälte gelbes Oxydulhydrat, aus ammoniakalischem Silbernitrat beim gelinden Erwärmen das Metall; mit Natriumnitrit fand Gasentwicklung statt. Eine Lösung von Vanadinsäure in Schwefelsäure wurde unter Stickstoffentwicklung reduziert. [1])

Verdünnte Salzsäure ohne Zinn gibt mit dem neuen Körper kein Hydroxylamin.

---

1) Siehe im Anhang.

Da dieses aber aus allen Nitraten mit Zinn und Salzsäure entsteht, so braucht in der Substanz keine Salpetersäurerest-Kohlenstoffbindung angenommen zu werden.

5. 5proz. Natronlauge gibt bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell einen schwarzen stickstofffreien Körper, der mit 10proz. Salpetersäure die ursprüngliche Substanz regeneriert, und eine viel Salpeter enthaltende Lösung, aus welcher Salpetersäure einen Körper von der Formel $C_2Hg_3NO_3O_3H_2$ fällt. Salzsäure schlägt aus der Lösung die Verbindung $C_2Hg_3Cl_3O_2H_2$ nieder.[1])

Da der Rückstand von der Alkalieinwirkung keine Salpetersäure enthält, so ist diese wahrscheinlich an Quecksilber gebunden und die weisse Substanz das Salz einer, aus Quecksilberoxyd und durch Wasseraufnahme verändertem Acetylen, entstandenen Base.

2. $C_4Hg_3N_2O_4H_2$.

Die gelbe Lösung von Merkurinatriumnitrit wird unter dem Einfluss des Acetylens sehr bald trüb; zugleich nähert sich ihre Farbe immer mehr einem tiefen Orangerot. Unter schwacher Gasentwicklung in der Flüssigkeit beginnt die Abscheidung eines orangegelben Niederschlags, dessen Menge rasch zunimmt.

Man wäscht ihn nach dem Abfiltrieren der überschüssigen Lösung mit verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Aether und lässt auf Thon trocken werden.

So behandelt stellt die Verbindung ein zartes, rötlich gelbes, krystallinisches Pulver dar.

Im Rohr erhitzt explodiert sie mit pfeifendem Geräusch unter Bildung einer roten Flamme und Abscheidung von Russ, der im Verein mit feinsten Quecksilberkügelchen die Wandungen des Reagiercylinders bedeckt.

Salzsäure löst teilweise mit gelber Farbe, ungelöst bleibt Calomel. Acetylen wird dabei nicht frei, wohl aber ein blausäureähnlicher, von Formylchloridoxim[2]) herrührender Geruch.

Die Analyse ergab Zahlen, welche auf die Formel $C_4Hg_3N_2O_4H_2$ stimmen.

---

1) Diese Verbindungen sind verwandt mit den von Poleck und Thümmel erhaltenen Fällungen. (Ber. XXII, 2865.) Näheres s. u. beim „schmelzbaren Präcipitat“.

2) Ann. 280, 303.

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.		II.
Hg	80,80 %	78,91 %	78,90 %	80,92 %
C	6,47	6,04	6,03	
H	0,27	0,97		
N	3,78	4,47	4,23	3,85
O	5,68	9,61		

Verhalten der Verbindung:

1. Beim Destillieren mit verdünnter Salzsäure entsteht ein aldehydhaltiges, stechend und nach Blausäure riechendes Destillat, dessen Dämpfe unangenehmes Kratzen im Schlunde verursachen. Eine Cyanreaktion konnte nicht erhalten werden.

Nun besitzt Formylchloridoxim einen an Blausäure erinnernden Geruch. In der That liess sich dasselbe nachweisen durch das aus dem ätherischen Auszug mit Anilin entstehende Isuretin.[1])

2. Einige Gramm Substanz wurden mit gelbem Schwefelammonium behandelt und das Filtrat von dem abgeschiedenen Quecksilbersulfid auf dem Wasserbad eingedampft. Der wässrige Auszug des Trockenrückstandes zeigte die Sulfocyanreaktion mit Ferrichlorid.

3. Ammoniak kann aus dem gelben Körper in nur sehr geringer Menge durch heisse Natronlauge abgespalten werden; dabei wird er schwarzbraun und hat die Fähigkeit zu explodieren verloren.

4. Die Reduktion mit Aluminiumamalgam gibt Blausäure.

5. Die beim Behandeln mit Salzsäure entstehende gelbe Lösung enthält eine gelbe ätherlösliche Substanz und hinterlässt beim Eindampfen Hydroxylaminchlorid; ferner enthält sie Quecksilberchlorid, denn sie gibt mit Ammoniak weissen, unschmelzbaren Präcipitat, der durch eine geringe Beimischung gelbgefärbt erscheint.

6. Untersuchung der ätherlöslichen Substanz.

Es wurden ca. 20 g des gelben Salzes mit verdünnter Salzsäure einen Tag lang bei ca. 8° digeriert, die salzsaure Lösung durch Filtration von Calomel befreit und ausgeäthert. Im wässrigen Teil wurde — nach Entfernung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff — Hydroxylaminchlorid durch die bereits angegebenen Reaktionen erkannt.

Die ätherische Lösung hinterliess beim freiwilligen Verdunsten in einem Becherglas etwa $^3/_4$ g gelbgefärbter Kryställchen. Das Becher-

1) ib. p. 318.

glas war erfüllt von einem intensiven Geruch nach Essigsäure und etwas Blausäure. Die Krystalle sind plattenförmig, doppelbrechend mit gerader Auslöschung. Beim Erhitzen im Rohr bis ungefähr 150° erfolgt momentane Zersetzung, dabei macht sich der blausäureähnliche Geruch geltend. In Ammoniak sind sie mit gelber Farbe löslich, doch wird die Lösung bald trüb und missfarbig. Anscheinend enthalten die Kryställchen geringe Mengen Quecksilber, da Schwefelammonium einen schwarzen Niederschlag gibt.

Aus ihnen mit Hilfe von Merkurinitrat und Natriumacetat das Ausgangsmaterial zurückzugewinnen, war nicht möglich; man bekommt zwar einiges wenige einer hellgelben Fällung, aber bei weitem nicht die zu einer Analyse hinreichende Menge.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten der ätherlöslichen Substanz gegen Säuren und Natriumnitrit: dabei resultiert eine stark gelbgefärbte Lösung, welche die Haut, wie auch Cellulose, intensiv und dauernd gelb färbt. Durch Aether lässt sich ihr nichts entziehen. Eisenchlorid wird blutrot gefärbt. Sonst waren keine charakteristischen Reaktionen zu beobachten. Mit Salzsäure entsteht kein Hydroxylaminchlorid.

Aus alledem geht hervor, dass sowohl der ursprüngliche ätherlösliche Körper, als auch der durch Natriumnitrit und Säure veränderte, nicht identisch ist mit einer der von V. Meyer und Constam[1]) beschriebenen Alkylazaurolsäuren oder mit einer Nitrolsäure.

Doch ist es möglich, dass die Fällung aus Merkurinatriumnitrit durch Acetylen das Quecksilbersalz einer mit jenen verwandten Säure ist. Dafür würde die Entstehung von Hydroxylamin schon beim Digerieren der Fällung mit Salzsäure sprechen; nach V. Meyer und Constam[1]) liefert nämlich die Azaurolsäure und ihre Salze unter diesen Bedingungen Hydroxylaminchlorhydrat.

3. $C_2Hg_3Cl_3$.

Aus der Lösung von Merkurichlorid in absolutem Alkohol fällt durch Acetylen allmählich ein weisser Körper, der nach wiederholtem Waschen mit absolutem Alkohol und Aether die angegebene Zusammensetzung besitzt:

	Berechnet:	Gefunden:
C	3,28 %	3,48 %
Hg	82,14	81,99
Cl	14,58	14,91

1) Ann. 214, 232.

Beim Erhitzen tritt ruhige Zersetzung ein, es bleibt Kohle zurück und ein Sublimat von Merkuro- und Merkurichlorid entsteht.

5proz. Natronlauge verwandelt in einen schwarzen, nicht explosiven Körper; beim Versetzen der abgegossenen Lauge mit Salzsäure entsteht die Substanz $C_2Hg_3Cl_3O_2H_2$, die auch aus dem alkalischen Auszug des zuerst erwähnten Merkurinitrat-Acetylenkörpers erhalten werden konnte.

Salzsäure zersetzt die Verbindung zu Aldehyd, Quecksilberchlorid und Calomel.

Leider konnte ich die Substanz nicht weiter untersuchen.

Eine mit Kaliumnitrat versetzte wässrige Sublimatlösung lässt mit Acetylen ein Gemisch von komplizierter Zusammensetzung fallen, während eine solche bei Gegenwart von Natriumchlorid einen Körper von angenähert der Zusammensetzung $C_2Hg_2Cl_2$ liefert.

Auch diese Körper geben beim Erhitzen mit Salzsäure Aldehyd, der teilweise zu Essigsäure weiter oxydiert wird, und Merkuri- neben Merkurochlorid. Sie enthalten das Quecksilber grösstenteils in der Oxydform, weil sie mit Hydrazin auf ein Atom Quecksilber annähernd ein Atom Stickstoff geben.

Aehnlich, wie in den besprochenen Fällen, entstehen mit Acetylen aus reinem wässrigem Sublimat, sowie aus Merkuriacetat, Substanzen, welche beim Erwärmen mit Säuren oder Cyankaliumlösung den Kohlenwasserstoff nicht regenerieren. Es ist das Keisers $Hg_2Cl_2C_2 . {}^1/_2H_2O$ [1]) und die von Plimpton und Travers [2]) beschriebene Verbindung $C_4Hg_3O_3H_4$.

Ganz anders verhalten sich gegen Acetylen

4. Weisser unschmelzbarer Präcipitat und Millons Basis.

Die Einwirkung des Gases auf diese Körper, die man frisch bereitet in wässriger Suspension verwendet, muss ca. 14 Tage andauern. Dann liegen, nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Trocknen auf Glanzpapier im Vakuum über Phosphorpentoxyd, zarte, graugefärbte Pulver vor. Sie sind amorph und sehr feinkörnig.

Durch Erhitzen oder Schlag findet heftigste Detonation statt, wobei, unter Aufleuchten in gelbem Lichte, viel russartige Kohle abgeschieden wird. Die Substanzen enthalten weder Stickstoff, noch

---

1) Am. chem. journ. 15, 535.

2) Journ. chem. soc. 1894, 264—269.

Chlor. Heisse Salzsäure löst fast ganz klar auf, ebenso Cyankaliumlösung; dabei entweicht Acetylen. Das Quecksilber liegt also in der Oxydform vor und das Acetylen ist nicht durch Wasseraufnahme verändert.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz in verdünnter, chlornatriumhaltiger Salzsäure aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die weitere Behandlung des nach etwa 6 Stunden völlig reinen Quecksilbersulfids geschah in der üblichen Weise.

Wenn man den Körper recht innig im Thiele'schen Mischrohr mit pulvrigem Kupferoxyd und etwas Bleichromat mischt, so verläuft die Verbrennung ganz gefahrlos, soferne man nicht mehr wie 0,8 g Substanz nimmt.

Die Analysen ergaben die Identität mit dem von Plimpton und Travers[1]) aus Quecksilberoxyd in Ammoniak-Ammoncarbonat erhaltenen Quecksilberacetylid: $3C_2Hg.H_2O$. Dieses unterscheidet sich nur durch einen Wassergehalt von Keisers „Quecksilbercarbid“[2]) C_2Hg.

Analyse:

Substanz aus Millons Basis, 16 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Berechnet ($3C_2Hg.H_2O$):	Gefunden:
Hg 86,95 %	87,00 %
C 10,43	10,56
H 0,28	1,01

Aus der Millon'schen Base wird also der Stickstoff, aus dem unschmelzbaren Präcipitat Stickstoff und Chlor,[3]) hier als Salmiak, verdrängt.

Im Gegensatz zum unschmelzbaren gibt

5. Schmelzbarer Präcipitat

mit Acetylen ein nicht explosives Produkt.

Es dauert geraume Zeit, bis sich eine Reaktion bemerklich macht: die alkoholische Suspension nimmt allmählich einen starken, harzartigen Geruch an.

---

1) Journ. chem. soc. 1894, 264—269.
2) Ann. chem. journ. 15, 535.
3) Durch Analyse festgestellt.

Der Alkohol enthält etwas Salmiak, der veränderte Präcipitat ist aber kein einheitlicher Körper, wie eine quantitative Analyse zeigte.

Beim Erhitzen im Rohr erfolgt Schwarzfärbung und ruhige Zersetzung, ein weisses Sublimat bedeckt die kälteren Rohrteile. In Säuren ist die Substanz nur wenig löslich, wobei ein Geruch nach Acetylen, das aber nicht als solches nachgewiesen werden konnte, auftritt. Die ursprüngliche Substanz sowohl wie ihr salpetersaurer Auszug geben beim Zusammenbringen mit Natronlauge einen schwarzen, äusserst explosiven Körper.

Dieses Verhalten erinnert an das einer von Poleck und Thümmel[1]) beschriebenen Verbindung. Bei ihren Arbeiten über den Vinylalkohol stiessen sie auf eine sehr explosive, grünschwarz gefärbte Substanz: $Hg_2(OH)_2 . Hg(OH)_2HgC_2H$, die nach ihrer Angabe sicher die Acetylengruppe enthält. Sie gibt ein nicht explosives Acetat, welches durch Natronlauge im umgekehrten Sinne zersetzt wird und wieder den Explosivkörper liefert.

Zusammenfassung.

Die vorstehenden Resultate, im Zusammenhalt mit den Literaturangaben führen zu folgenden Gruppen von Quecksilbersalzen, die unter dem Einfluss des Acetylens entstanden sind:

I. Substanzen, welche eine Acetylengruppe enthalten:

a) Acetylide: 1. $(C_2Hg)_3H_2O$ aus unschmelzbarem Präcipitat, Millons Basis, sowie deren Lösung in Ammoncarbonat; 2. Keisers Quecksilbercarbid C_2Hg.

b) 1. Poleck u. Thümmels Verbindg. $Hg_2(OH)_2 . Hg(OH)_2HgC_2H$; 2. Einwirkungsprodukt von Natronlauge auf durch Acetylen veränderten schmelzbaren Präcipitat.

Die unter a und b aufgeführten Körper haben das gemeinsam, dass sie explosiv sind; die unter b genannten sind jedoch basenartige Körper, deren Salze nicht explosiv sind.

II. Substanzen, welche keine Acetylengruppe enthalten:

Das Acetylen ist durch Hydratisierung oder Aufnahme von Säureresten verändert und liefert in Verbindung mit Quecksilberoxyd

---

1) Ber. 22, 2865.

basische Körper, die nicht explosiv sind. Die aus Merkurisalzen, wie Nitrat, Chlorid etc. entstehenden Niederschläge sind wahrscheinlich Salze derselben.

Betreffs der Einwirkung des Acetylens auf **Merkurosalze** ist zu bemerken, dass sich Merkuronitrat total verschieden vom Silbernitrat verhält: es fällt fast nur Quecksilber aus, gemischt mit dem aus Merkurinitrat und Acetylen entstehenden Körper. Letzteres geht in Aldehyd über, kenntlich am stechenden Geruch.

Dagegen verhält sich Merkuroacetat ähnlich dem Silberacetat, es gibt nach Plimpton und Travers mit Acetylen eine äusserst explosive Verbindung $C_4Hg_4H_4O_3$.[1])

---

d) Acetylen und feinverteilte Metalle.

Die Versuche, weitere Verbindungen des Acetylens mit Metallen oder Metallsalzen zu gewinnen, sind resultatlos verlaufen.

Nur bei Verwendung feinverteilter Metalle, mit Hilfe deren ich — in Analogie zu den Carbonylen — zu Anlagerungsprodukten gelangen wollte, wurden einige interessante Beobachtungen gemacht, die hier, weil sie einigermassen von den Resultaten Moissans und Moureus[2]) abweichen, Erwähnung finden sollen.

Ich bemerke, dass die betr. Reaktionen unabhängig von den Beiden und bevor ihre Publikation vorlag, studiert wurden.

Die durch Reduktion der Oxalate im Wasserstoffstrom bei möglichst niedriger Temperatur hergestellten Metalle Eisen, Nickel, Cobalt, sowie reduzierter Zinkstaub wirkten auf Acetylen erst nach gelindem Anwärmen ein.[3]) Dieses wurde unter Erglühen der Metallpulver grösstenteils in Wasserstoff und Kohlenstoff zerlegt, wodurch eine starke Volumvermehrung jener und eine merkliche Verringerung des spezifischen Gewichts bedingt ist.

---

1) Journ. chem. soc. 1894, 264—269.

2) C. r. 1896, 122, 1240—43.

3) l. c. findet sich die Angabe, dass die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt.

So verändertes Eisenpulver enthielt 95,03% C, 1,75% H und 3,19% Fe.

Mit verdünnten Säuren wird daraus nur der Geruch frei, wie ihn Eisenfeile unter den gleichen Umständen gibt. Mithin liegen keine Metallkohlenstoffverbindungen vor.

Ein kleiner Teil des Acetylens wird bei diesen Vorgängen infolge der Reaktionswärme polymerisiert zu petroleumartig riechenden Ringkohlenwasserstoffen, welche mit Salpetersäure rotgelb gefärbte Nitrokörper lieferten. Höchstwahrscheinlich werden dieselben Substanzen gebildet, welche Berthelot beim Durchleiten von Acetylen durch glühende Röhren erhielt (Benzol, Naphtalin, Styrol etc).

Moissan und Moureu (l. c.) geben für die Veränderung des Acetylens unter dem Einfluss von feinstverteilten Metallen die Erklärung, dass durch die Energie, mit welcher die Absorption vor sich geht, die zur Zersetzung des Gases nötige Wärme entwickelt werde.

Dem gegenüber suchen P. Sabatier und J. B. Senderens[1]) das Vorhandensein einer chemischen Anziehung zwischen Nickel und Acetylen geltend zu machen. Andere Metalle sollen damit nicht reagieren.

Das steht aber im Widerspruch mit den Thatsachen, dass ausser den feinverteilten Metallen Eisen, Nickel, Cobalt, Zink, Platin auch Kupferoxyd und Quecksilberoxyd (diese unter Reduktionserscheinungen wegen des abgeschiedenen Wasserstoffs) in der beschriebenen Weise zersetzend auf den Kohlenwasserstoff einwirken.

Die Ursache dieser Einwirkung ist nur auf physikalische Vorgänge zurückzuführen. Dem Gas wird durch die feinen Pulver nicht nur eine grosse Oberfläche dargeboten, sondern es wird auch verdichtet. Beide Umstände, insbesondere aber der letztere, tragen zu einer erhöhten Reaktionsfähigkeit bei. Acetylen wird ja nach Berthelot unter wenig erhöhtem Druck bereits durch einen glühenden Draht zu lebhafter Zersetzung gebracht.

Da der Verdichtungsgrad des Gases in unserem Falle von der Feinheit des benützten Metallpulvers abhängt, und diese unter wenig veränderten Bedingungen stark wechselt, so ist eine Verschiedenheit in der Reaktionsintensität leicht erklärlich. So habe ich im geraden Gegensatz zu Moissan und Moureu beobachtet, dass Cobalt stärker als Nickel und dieses stärker als Eisen reagiert.

---

1) C. r. 124, 616—618.

Uebersicht der Versuche.

Bemerkung: Wo nicht besonders angegeben, sind wässrige Lösungen zur Anwendung gekommen.

Die Resultate früherer Untersuchungen sind in Klammern beigefügt.

Acetylen und Salze von:

I. Kupfer:

1. Cuprisalzlösungen werden reduziert:

a) $CuCl_2$ in absolutem Alkohol: Anlagerungsprodukt $Cu_6Cl_6C_2H_2$; Acetylen wird chloriert.

b) $CuCl_2 2H_2O$ in verdünntem Alkohol: Anlagerung und Substitution; Acetylen wird oxydiert.

c) Cuprisalze in ammoniakalischer Lösung: Substitution; Acetylen wird oxydiert.

[2. Cuprosalze in ammoniakalischer Lösung geben Substitutionsprodukte, z. B. Cu_2C_2].

II. Silber: Nur Substitution (Acetylidniederschläge).

[III. Gold: nach Berthelot explosives Acetylür.]

IV. Zink und Cadmium: In alkalischer Lösung keine Reaktion.

V. Quecksilber:

1. Merkurisalzlösungen.

enthalten keine Acetylengruppe.

a) $HgCl_2$ in absol. Alkohol: $C_2Hg_3Cl_3$; daraus durch Natronlauge, dann $HClC_2Hg_3Cl_3O_2H_2$.
[$HgCl_2$ in Wasser (Keiser) $C_2Hg_2Cl_2 {}^1/_2H_2O$.]

b) $Hg(NO_3)_2$ . . . . $C_2Hg_2NO_3 . H_2O$; daraus durch Natronlauge und Ansäuern $C_2Hg_3NO_3 . O_3H_2$ (mit HNO_3) $C_2Hg_3Cl_3 . O_2H_2$ (mit HCl)

c) Merkurinatriumnitrit: $C_4Hg_3N_2O_4H_2$

[d) $Hg(C_2H_3O_2)_2$ . . . $C_4Hg_3O_3H_4$]

enthalten die Acetylengr.

I. Unschmelzbarer Präcipitat, ferner Millons Basis $C_2Hg {}^1/_3H_2O$ und
[Nesslers Reagens: C_2Hg]

II. Schmelzbarer Präcipitat: das nicht explosive Salz einer explosiven Basis [anal. zu Polecks etc. Substanz].

2. Merkurosalzlösungen:

a) $HgNO_3$: Quecksilber wird ausgeschieden, Acetylen zu Aldehyd oxydiert; Merkurinitratacetylenkörper.

[b) $Hg(C_2H_3O_2)$: explosives Acetylid.]

VI. Thallium: $TlNO_3$ reagiert nicht.
VII. Cer: Cerriammonnitrat in Alkohol . . nichts.
VIII. Blei: $Pb(OK)_2$ und Nitritdoppelsalz . „
IX. Vanadin: $(NH_4)VO_3$ . . . . . „
X. Phosphor: PCl_3 und PCl_5 in Substanz „
XI. Arsen: AsJ_3 in Äther . . . . . „
XII. [Antimon: $SbCl_5$ gibt $SbCl_5C_2H_2$] [1])
XIII. Chrom: $Cr(C_2H_3O_2)_2$ . . . . . „
XIV. Uran: $UrO_2(C_2H_3O_2)_2$ . . . . . „
XV. Eisen: $FeCl_2$, $FeCl_3$ } in wasserfreiem Alkohol „
XVI. Nickel: $NiCl_2$ unter Aether . . . . „
XVII. Platin: $PtCl_2 2KCl$ [2]), $PtCl_4 2KCl$, $PtCl_4 2HCl$ in Alkohol } komplizierte Reaktion
XVIII. Palladium: $PdCl_2 2KCl$ . . „

Anhang.

Zur quantitativen Bestimmung des Acetylens.

Zu den gebräuchlichen gasanalytischen Methoden gehört auch die Bestimmung des Acetylens durch ammoniakalisches Silbernitrat, wie sie Cl. Winkler in seinem Lehrbuch der Gasanalyse anführt: man leitet das zu analysierende Gas durch zwei mit der Lösung beschickte Absorptionsgefässe und zersetzt das abgeschiedene Acetylensilber durch Salzsäure. Das dabei entstehende Chlorsilber wird gewogen und die Berechnung nach der Blochmann'schen Formel für Acetylensilber [3]) $AgC_2H.Ag(OH)$ ausgeführt.

Dieses Verfahren ist aber nur dann anwendbar, wenn sehr kleine Mengen Acetylen durch stark überschüssige Silberlösung absorbiert werden, denn die Zusammensetzung des Niederschlags hängt wesentlich ab von den Mengen der aufeinanderwirkenden Stoffe und nur bei sehr grosser Verdünnung des Acetylens wird die Zusammen-

---

1) s. o. Einleitung.
2) Phillips, Ann. chem. journ. 16, 341.
3) Ann. 173, 174.

setzung $AgC_2H.AgOH$ erreicht. Diese, von Chavastelon und von Plimpton gemachte Beobachtung konnte ich mehrfach bestätigen.

Es kommt aber noch ein anderes störendes Moment in Betracht. Wenn man nämlich eine Metallacetylenverbindung, z. B. Silberacetylid, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, so wird ein Teil des Acetylens zu Aldehyd, eine Reaktion, die wie schon erwähnt, bei den Fällungsprodukten von Merkurinitrat und -chlorid ausschliesslich erfolgt. Erwärmt man eine bestimmte Menge Acetylensilber mit Salzsäure im Kohlensäurestrom, und treibt das entwickelte Gas in ammoniakalische Silbernitratlösung über, so fällt hier daher bedeutend weniger Silber nieder als in dem zersetzten Acetylid vorhanden war.

Beim Zersetzen mit Cyankaliumlösung wird zwar eine Veränderung des Acetylens vermieden, aber die mitentweichende Blausäure schlägt in der Vorlage Cyansilber nieder. Um dies zu vermeiden, muss man einen starken Ueberschuss von Ammoniak in der Vorlage haben. Dadurch wird jedoch die Zusammensetzung des ausfallenden Acetylids derart verändert, dass auf zwei Atome Kohlenstoff weniger als zwei Atome Silber treffen.

Eine quantitative Bestimmung des Acetylens auf diesem Weg ist also unmöglich.

Analytische Belege.

A. Ammoniakalisches Kupferchlorür wurde mit Acetylen gefällt, das Acetylid mit Ammoniak bis zum Verschwinden der Kupferreaktion im Filtrat gewaschen und je ein beliebiger Teil des Niederschlags mit Salzsäure zersetzt.[1]) Das Acetylen wurde in 5proz. ammoniakalischem Silbernitrat aufgefangen, die Fällung, nach dem Auswaschen mit Ammoniakwasser, in Cyankalium gelöst und die Lösung mit verdünnter Salpetersäure gefällt. Gewogen wurde das Metall:

a) 1. Angewandtes Cuproacetylid, in Cu ausgedrückt . . . . 0,0928 g
2. Abgeschiedenes Silber . . 0,0734 g
Dies in C_2H_2 umgerechnet: 0,0087 g

Verhältnis $\frac{C_2H_2^{2})}{C_2H_2} = \frac{2{,}17}{1}$

1) Die salzsaure Lösung wurde zur Bestimmung des Kupfers als CuO wie beim Kupferchlorüracetylen behandelt.

2) Verhältnis der Menge Acetylen, die hätte gefunden werden sollen, zu der gefundenen, letztere = 1 gesetzt.

b) 1. In Cu ausgedrücktes Acetylid 0,0903 g
2. Abgeschiedenes Silber . . 0,0723 g
Dies in C_2H_2 umgerechnet . 0,0087 g

Verhältnis $\frac{C_2H_2{}^{1})}{C_2H_2} = \frac{2,12}{1}$

B. 5proz. ammoniakalisches Silbernitrat wurde mit Acetylen gefällt, das Acetylid wie bei A gewaschen und je ein beliebiger Teil a) mit Salzsäure und b) mit Cyankalium zersetzt. Behandlung des Acetylens resp. des gefällten Acetylids wie oben.

a) 1. Angewandtes Silberacetylid, in Ag ausgedrückt . . . 0,2290 g
2. Abgeschiedenes Silber . . 0,1358 g

Verhältnis $\frac{Ag_1}{Ag_2} = \frac{1,67}{1}$

b) 1. Angewandtes Acetylid als Ag 0,2878 g
2. Abgeschiedenes Silber . . 0,1786 g

Verhältnis $\frac{Ag_1}{Ag_2} = \frac{1,60}{1}$

Anmerkung: Die Berechnungen wurden nach der Blochmann'schen Formel ausgeführt.

In neuester Zeit hat Chavastelon[2]) den Vorschlag gemacht, eine — übrigens schon von Plimpton[3]) anderweitig benutzte — Reaktion des Acetylens zur quantitativen Bestimmung heranzuziehen: die Einwirkung auf wässriges Silbernitrat und Titration der ausgeschiedenen Salpetersäure, deren Menge er zu $^2/_3$ des ursprünglichen Quantums findet. Nach Plimpton werden aus $\frac{n}{10}$ Silberlösung $^4/_5$ Salpetersäure frei.

Eigenen Versuchen zufolge schwanken die Werte, die man mit annähernd zehntelnormalen Lösungen bekommt, zwischen $^3/_4$ und $^4/_5$.

Also auch hier sind die Resultate in hohem Grade von den Versuchsbedingungen abhängig, mithin die Methode unbrauchbar. Dazu kommt noch, dass in Fällen, in welchen das Acetylen in Ace-

---

1) Verhältnis der Menge Acetylen, die hätte gefunden werden sollen, zu der gefundenen, letztere = 1 gesetzt.

2) C. r. 1897, 125, 245—246.

3) Proc. chem. soc. 1892, 109—111.

tyliden zu bestimmen ist, die oben besprochenen Umstände in Rechnung zu ziehen sind.

B) Versuche mit Benzol.

Als ich versuchte, mit Hilfe von Leuchtgas zu Aethylenanlagerungsprodukten zu gelangen, stiess ich auf zwei neue Verbindungen: die eine, prächtig glänzende grüne Krystalle von der Zusammensetzung $Cu_4N_9C_6H_{17}$, wurde durch Leuchtgas aus Schweizers Reagens ausgeschieden. Die andere

Nickelcyanür-Benzol-Ammoniak

$NiCy_2C_6H_6NH_3$

entstand aus einem Gemisch von Nickelhydroxyd mit Ammoniakwasser und Leuchtgas. Das Hydroxydul nimmt aus demselben Cyan und Benzol auf, was natürlich längere Zeit in Anspruch nimmt, da die Menge dieser Substanzen im Leuchtgas sehr gering ist.

Das Produkt ist schliesslich bläulichweiss. Die Farbe der überstehenden Flüssigkeit ist lilarot, was aber nicht etwa von Cobalt, sondern wahrscheinlich von einer durch Reduktion des Nickelcyanürs entstandenen Substanz, vielleicht von Nickelsubcyanür Ni_3Cy_2 [1]) herrührt.

Nachdem in der neuen Verbindung durch Nitrieren, Reduzieren und Reaktion des entstandenen Anilins mit Chlorkalk das Benzol einwandsfrei charakterisiert war, versuchte ich auch eine direkte Darstellung aus den Bestandteilen.

Diese gelang innerhalb kurzer Zeit durch Schütteln von Benzol mit frischgefälltem und bis zur Bläulichfärbung mit Ammoniak versetztem Nickelcyanür. Nach dem erstmaligen Durchschütteln bereits hatte die Emulsion eine grauweisse Farbe angenommen und war schleimig geworden.

Das Benzol kann sogar das Ammoniak aus einer ammoniakalischen Nickelcyanürlösung verdrängen, nur dauert es längere Zeit, bis man nach öfterem kräftigen Durchschütteln eine genügende Menge Substanz bekommt.

Man wäscht mit Ammoniakwasser und trocknet auf Thon über Aetzkali, schliesslich 3 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd.

---

1) Moore, Chem. News 71, 81, und Reitzenstein, Ann. 282, 267.

Die Eigenschaften des so behandelten Körpers sind folgende: Nicht krystallisiert, stellt er ein bläulichweisses, geruchloses Pulver dar, das in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich ist. Beim Kochen mit Wasser, besser mit Cyankaliumlösung, gibt er Benzol ab, das angezündet mit russender Flamme verbrennt. Erst durch sehr langes Waschen mit Aether kann der Substanz das Benzol entzogen werden. Die Bindung des Kohlenwasserstoffs ist ziemlich fest, denn im Vakuum findet eine bedeutende Dissoziation nicht statt.

Erhitzt man den Körper im Rohr für sich, so wird er zuerst grün, dann gelbbraun, endlich schwarz; in diesem Augenblick tritt eine lebhafte Reaktion ein und die Masse bläht sich unter Versprühen zu einem Häufchen voluminöser Kohle, gemischt mit Kohlenstoffnickel, auf. An den kälteren Teilen des Cylinders erscheint eine geringe Menge Cyanammonium als Beschlag.

Die Analyse des Nickelcyanürbenzolammoniaks $NiCy_2C_6H_6NH_3$ ergab folgende Zahlen:

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
C	46,60 %	45,07 %	44,81 %	44,67 %
H	4,37	4,20	4,64	4,46
N	20,39	20,27	20,86	21,51
NH_3	8,30	—	8,80	—
Ni	28,64	29,30	29,40	29,29

I. Aus Leuchtgas; II. aus $NiCy_2$, NH_3 und C_6H_6; III. aus $NiCy_2$ in NH_3 gelöst, mit C_6H_6.

Die Nickelbestimmung geschah durch wiederholtes Abrauchen der Substanz mit verdünnter Salpetersäure und schliessliches Verglühen zu NiO.

Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt, Ammoniak durch Kochen mit Natronlauge freigemacht und in $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 aufgefangen. Die Menge des Cyans wurde durch Erwärmen mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure zu 22,98 (statt 25,36) bestimmt. [1])

Die Verbrennung erfolgte im Sauerstoffstrom unter Beobachtung der bei Flüssigkeiten angewandten Vorsichtsmassregeln.

---

1) Um die Substanz vollständig zu zersetzen, ist eine verhältnismässig starke Salpetersäure notwendig. Diese greift aber Cyansilber merklich an. Daher das Defizit.

Der in allen Fällen zu hohe Nickel- und zu niedrige Kohlenstoffgehalt erklärt sich aus einem unvermeidlichen Verlust an Benzol beim Trocknen im Vakuum, das nicht wohl umgangen werden kann.

Merkwürdig ist, dass Benzol mit Nickelcyanür nur unter gleichzeitiger Bindung von Ammoniak reagiert und auch diese fester macht; denn Nickelcyanürammoniak, unter den gleichen Umständen wie die Benzolverbindung getrocknet, enthielt auf 42,94 % Nickel nur 9,12 % Ammoniak statt 13,34 %, aus $NiCy_2NH_3$ berechnet.

Nickelhydroxyd mit und ohne Ammoniak vermag kein Benzol aufzunehmen. Toluol, Xylol und Naphtalin gaben auch bei Ausschluss von Wasser mit Nickelcyanür und Ammoniak kein dem Nickelcyanür-benzol-ammoniak analoges Anlagerungsprodukt.

In der Verbindung $NiCy_2.C_6H_6.NH_3$ scheint Benzol neben Ammoniak eine ähnliche Rolle zu spielen wie Anilin in der jetzt zu beschreibenden Substanz:

Nickelcyanür-Anilin

$NiCy_2C_6H_5NH_2$.

Schüttelt man frisch gefälltes Nickelocyanid in wässriger Suspension mit Anilin durch, so ballt es sich sofort zu violettgrünen Flocken zusammen, welche anfangs gut filtrieren; beim Versuch jedoch, das überschüssige Anilin durch Waschen mit Alkohol zu entfernen, werden die Filterporen total verstopft. Man thut daher gut, die Flüssigkeit von den Flocken abzugiessen und diese auf Thon zu streichen, wobei der Ueberschuss von Anilin in Tröpfchen ausgepresst wird. Man lässt lufttrocken werden und zerreibt zu Pulver. Dieses wird einige Male mit Alkohol und Aether behandelt und wiederum auf Thon an der Luft getrocknet.

Auf diese Art erhält man ein geruchloses, graugrünes Pulver, welches sich beim Erhitzen in einer Flamme entzünden lässt. Im Rohr erhitzt gibt es Anilindämpfe ab, die sich an den kälteren Wandteilen zu Tropfen kondensieren; bei höherer Temperatur findet Zersetzung in der bei der Benzolverbindung beschriebenen Weise statt.

Die Analyse ergab nicht gerade befriedigende Resultate, doch lässt sich aus ihnen immerhin ersehen, dass sich das Nickelcyanür mit nur einem Mol. Anilin verbunden hat.

Die zu den einzelnen Bestimmungen angewandten Methoden waren dieselben wie beim Nickelcyanürbenzolammoniak.

Berechnet für $NiCy_2C_6H_5NH_2(^1/_2H_2O)$:		Gefunden:
C	44,98 %	44,09 %
H	3,85	3,66
N	19,77	18,60
Cy	24,30	22,41 [1])
Ni	27,24	27,78

Neben Anilin kann das Nickelcyanür weder Benzol, noch Ammoniak aufnehmen.

Weitere Versuche, Benzolammoniakverbindungen verschiedener anderer Metallsalze herzustellen, schlugen fehl; nur trockenes Chlorzink und ammoniakgesättigtes Benzol traten miteinander in Reaktion. Dabei entstehen weisse, körnige Massen, welche beim Erhitzen, wie beim Lösen in Säuren und in Alkalien den Kohlenwasserstoff unverändert wieder abspalten. Auch in diesem Fall wurde beobachtet, dass Benzol nur bei Gegenwart von Ammoniak an das Zinksalz tritt, ein Verhalten, welches dasselbe in Gegensatz zum Aluminiumchlorid und -Bromid bringt; beide liefern Anlagerungsprodukte von der allgemeinen Formel $AlX_3 . 3C_6H_6$ [2]).

Die zu Anfang dieses Abschnittes erwähnte grüne Substanz $Cu_4N_9C_6H_{17}$ ist zwar nicht benzolhaltig, wurde aber auf demselben Weg erhalten wie das Nickelcyanürbenzolammoniak, nämlich mit Hilfe von Leuchtgas.

Leitet man dasselbe durch eine Suspension von Cuprioxyd in Schweizer'schem Reagens, so entsteht unter vollständigem Verschwinden des überschüssigen Oxydes eine dunkelmoosgrüne Lösung. Aus dieser scheiden sich nach und nach prachtvoll glänzende, grüne Krystallblättchen ab, die unter dem Miskroskop einen rechtwinkligen Umriss zeigen; sie sind doppeltbrechend; die Auslöschungsschiefe der langtafelig ausgebildeten Individuen beträgt 44—47° mit deren längerer Seite.

Beim Erhitzen verglimmt die Substanz nach vorherigem Schmelzen, dabei wird etwas Cyanammonium abgespalten. Ammoniak, sowie Ammoncarbonat lösen teilweise mit blauer Farbe. Cyankalium gibt in der Wärme eine braune Lösung, ohne dass ein brennbares Gas entweicht.

---

1) cfr. die Angaben im vor. Abschnitt.

2) Gustavson, Ber. 11, 2151; 22, 447 etc.

Natronlauge macht Ammoniak, Salzsäure Cyanwasserstoff frei.

Analyse:

Berechnet für $Cu_4N_9C_6H_{17}$:		Gefunden: (Substanz 2 mal mit Alkohol und Aether gewaschen, vakuumtrocken)
Cu	54,12 %	54,41 %
C	15,36	15,50
H	3,62	3,47
N	26,90	26,86
Cy	22,17	22,50
NH_3	14,45	14,19

Den sich durch Auflösung der Formel nach $(CuCN)_4(NH_3)_4C_2NH_5$ ergebenden Ueberschuss an Kohlenstoff und Stickstoff habe ich nicht erklären können, trotzdem mannigfache Versuche hierüber angestellt wurden.

II.

Anhang.

1. Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Calciumcarbid.

Eine Lösung von freiem Hydroxylamin in Methylalkohol reagiert mit Calciumcarbid sofort unter Abspaltung von Acetylen und Bildung eines weissen Körpers, welcher nahezu der Formel $CaO . NH_3O$ entspricht.

Das Hydroxylamin wurde nach dem von Lobry de Bruyn[1]) angegebenen Verfahren hergestellt, indem man zu einer Lösung von 40 g Hydroxylaminchlorid in 600 ccm Methylalkohol 13 g Natrium in 30 g Methylalkohol gab.

Da die hierbei entstehende verdünnte Lösung zu langsam auf das Calciumcarbid einwirkte, wurde bei einem zweiten Versuch eine bei ca. 30° im Vakuum konzentrierte Lösung, die durch Aether von noch vorhandenem Chlorhydrat befreit war, verwendet.

Mit dieser reagiert gepulvertes Calciumcarbid bei gewöhnlicher Temperatur unter stürmischer Acetylenentwicklung; Wärme wird dabei so viel entbunden, dass es nötig ist, bei Eiskühlung zu arbeiten, unter Zugabe immer nur kleiner Carbidmengen, sonst ist der Verlust an Hydroxylamin sehr gross. Man lässt schliesslich mit einem kleinen Ueberschuss davon einige Zeit stehen, dann schlämmt man das helle leichte Pulver von den Graphitteilchen, die dem technischen Carbid immer beigemengt sind, weg, wäscht mit Alkohol und Aether und trocknet rasch auf Thon.

Das Präparat lässt unter dem Mikroskop eine krystallinische Struktur nicht erkennen.

Es ist etwas in Methylalkohol löslich, konnte aber daraus im krystallisierten Zustand nicht gewonnen werden, da während der langen Dauer des Eindunstens über Schwefelsäure Zersetzung stattgefunden hatte.

In Wasser eingetragen ruft die Substanz alkalische Reaktion hervor, ohne dass viel in Lösung geht.

Sie besitzt stark reduzierende Eigenschaften: aus Silbernitrat wird Metall, aus Fehlings Lösung augenblicklich Cuprohydroxyd

1) Ber. 27, 967.

abgeschieden. Eine schwefelsaure Vanadinsäurelösung wird unter Stickstoffentwicklung reduziert. Salzsäure löst zu Calcium- und Hydroxylaminchlorid, dabei entsteht unter minimaler Gasentwicklung ein eigentümlich bitterer Geruch.

Alkoholische Schwefelsäure liefert die entsprechenden Sulfate.

Die Substanz, trocken im Rohr erhitzt, verpufft, mitunter sehr lebhaft.

Der Hydroxylaminkalk entsteht auch aus Kalk und methylalkoholischem Hydroxylamin, aber weit langsamer.

Die Analysen zeigen, dass ein Molekül Calciumoxyd ein Molekül Hydroxylamin bindet.

Berechnet für $CaO.NH_3O$:	Gefunden: I.	II.
Ca 44,94%	42,04%	46,44%
N 15,73	16,85	14,57
Verhältnis 6/6	5/6	6,7/6

I. Material aus Calciumcarbid mit 3,2% C als Verunreinigung.

II. Material aus CaO und NH_3O in Methylalkohol.

Das Calcium wurde durch Abrauchen der Substanz mit Schwefelsäure und nachheriges gelindes Glühen in Sulfat übergeführt und als solches gewogen. Mit Salpetersäure abzurauchen ist wegen der stürmischen Zersetzung des Hydroxylaminnitrates nicht ratsam.

Zur Stickstoffbestimmung nach Dumas wurde das Salz in ein einseitig zugeschmolzenes Röhrchen gegeben und dieses, mit einem Wachspropfen verschlossen, ins Verbrennungsrohr geschoben, um zu frühzeitige Zersetzung durch die Kohlensäure zu verhindern.

Versuche, Salze der neuen Verbindung herzustellen, z. B. indem man (s. o.) alkoholische Schwefelsäure auf sie einwirken liess, führten zu einer vollständigen Spaltung in Calcium- und Hydroxylaminsulfat.

Durch Zusammenbringen von salzsaurem Hydroxylamin mit frisch geglühtem Calciumoxyd erhielt ich ein chlorhaltiges Produkt, welches annähernd der Formel $Ca_2Cl_2N_3O_4H_9 = CaO.CaCl_2 3NH_3O$ entspricht.

4 g Kalk werden mit einer Lösung von 6 g Hydroxylaminchlorhydrat in absolutem Methylalkohol übergossen und unter häufigem Umschütteln 8 Tage lang digeriert. Die Kalkteilchen verbinden sich zu festen Krusten, daher eine öftere Zerteilung zu vollständiger Reaktion erforderlich ist. Man giesst schliesslich die überstehende Lösung[1]) ab und wäscht das Ungelöste einige Male mit Methylalkohol und Aether aus.

1) Diese liefert beim Verdunsten einige Kryställchen einer kalkhaltigen, reduzierend wirkenden Substanz.

Nach dem Trocknen liegt ein reinweisses, aus feinsten verfilzten Nädelchen bestehendes Produkt vor, welches erhitzt sich stark aufbläht und alkalisch reagierende, bitter riechende Dämpfe entlässt.

In Wasser ist es teilweise, in Salzsäure vollständig löslich. Mit Schwefelsäure wird Chlorwasserstoff entbunden. Diese Substanz, der ebenfalls stark reduzierende Eigenschaften zukommen, ergab folgende Analysenresultate:

Berechnet für $Ca_2Cl_2N_3O_4H_9$:		Gefunden:
Ca	32,00 %	29,08 %
Cl	28,40	29,14
N	16,80	16,34

2. Eine Methode zur massanalytischen und gasometrischen Bestimmung von Hydroxylamin und Hydrazin.

Zur Kontrolle der nach der Dumas'schen Methode bei den vorbeschriebenen Hydroxylaminkörpern erhaltenen Zahlen erschienen Hydroxylaminbestimmungen notwendig, da jene den Stickstoff teilweise in anderer Form enthalten konnten.

Hierzu standen verschiedene Methoden zu Gebote. Eine davon wurde von Thum[1]) ausgearbeitet.

Derselbe oxydiert das Hydroxylamin durch eine natronalkalische Kaliumpermanganatlösung zu der intermediären Verbindung $N_2O_3H_2$, erhitzt dann die Flüssigkeit zum Sieden und misst den Ueberschuss des Oxydationsmittels in der Hitze mit Natriumarsenit in Natronlauge zurück.

Dieses Verfahren hat verschiedene Nachteile. Abgesehen davon, dass das Titrieren heisser Lösungen Unbequemlichkeiten mit sich bringt, ist die Methode zeitraubend und das Ende der Reaktion (Bildung von grünem Manganat) schwer zu erkennen, weil es immer geraume Zeit dauert, bis sich der Braunstein in der Flüssigkeit einigermassen gesetzt hat und eine Durchsicht durch dieselbe möglich ist. Ferner kann die Unreinheit des verwendeten Wassers (organische Substanzen) und der Lauge Veranlassung zu einem übermässigen Permanganatverbrauch geben, umsomehr, als diese Verunreinigungen häufig erst beim Erhitzen reduzierend auf das Permanganat einwirken.

Meyeringh[2]) und Amat[3]) benützen zur Oxydation des Hydroxylamins Ferrisalz (wobei ein Atom Sauerstoff einem Molekül Hydro-

1) Monatsh. 14, 294.
2) Ber. 1877, 1940.
3) C. r. 111, 678.

xylamin entspricht) und titrieren mit Permanganat zurück. Dabei werden zwar brauchbaure Werte erhalten, doch ist die Verwendung der Methode bei Anwesenheit anderer reduzierender Substanzen ausgeschlossen.

In Verfolgung der Reaktionen zwischen den Säuren des Urans etc. und Hydroxylamin[1]) hat Herr Professor Hofmann gefunden, dass eine schwefelsaure Lösung von Vanadinpentoxyd durch die Salze des Hydroxylamins unter lebhafter Gasentwicklung reduziert wird.

Ich habe mich der Aufgabe, diese Reaktion zu massanalytischen und gasvolumetrischen Bestimmungen verwertbar zu machen, unterzogen und bei meinen Versuchen gefunden, dass die Vanadinsäure auf Hydroxylamin einwirkt nach der Gleichung:

$$2NH_3O + V_2O_5 = N_2 + 3H_2O + V_2O_4.$$

Hydrazin wird im gleichen Sinne oxydiert:

$$N_2H_4 + 2V_2O_5 = N_2 + 2H_2O + 2V_2O_4.$$

Das beweisen Gasanalysen, sowie die bei zahlreichen Versuchen verbrauchten Mengen Sauerstoffs, welche von dem zur Rücktitration des Vanadintetroxyds benützten Kaliumpermanganat abgegeben wurden.[2])

Die bei der neuen Methode einzuhaltenden Bedingungen sind: die Hydroxylaminverbindung allmählich mit der schwefelsauren Vanadinlösung zu übergiessen, so dass beim schliesslichen Erwärmen das Pentoxyd im Ueberschuss bleibt (s. u.) Die Substanz wird, falls man nicht den Stickstoff mitbestimmen will, in einem durch Bunsenventil verschliessbaren Erlenmeyer-Kolben zu verdünnter Schwefelsäure gegeben und dann langsam die Vanadinlösung[3]) zugelassen, bis eine deutliche Grünfärbung eintritt. (Vanadylsulfatlösung ist blau, die Lösung von Vanadinsäure in Schwefelsäure gelb, eine Mischung beider also grün.) Dann lässt man ungefähr eine halbe Stunde stehen und erwärmt schliesslich auf ca. 60°. Sollte dabei die Flüssigkeit reinblau werden, so gibt man nochmals einige Kubikcentimeter Vanadinlösung bis zur Grünfärbung hinzu, um eines geringen Ueberschusses an Oxydationsmittel sicher zu sein. Das ist notwendig, weil Vanadinteroxyd nicht auf Hydroxylamin einwirkt.[4])

---

1) Zeitschr. anorg. Ch. 15, 75.

2) cfr. Friedheim, Quant. chem. An. 5. Aufl. p. 90.

3) Ueber die Herstellung einer solchen s. die Anm. am Schluss.

4) Nach A. Piccini (Gaz. chim. ital. 25, 2, 451—460, führt Hydroxylamin die schwefelsaure Lösung von Vanadinsesquioxyd in Tetroxyd über.

Die abgekühlte Lösung wird nun in einer Porzellanschale soweit mit Wasser verdünnt, bis die Farbe ein lichtes, klares Blaugrün geworden ist; bei konzentrierten Lösungen ist der Endpunkt der Titration mit Kaliumpermaganat schwer zu erkennen, weil dann eine bräunliche Mischfarbe anstatt des glatten Umschlags von Blassgelb in Rosa eintritt. Dass man die zu titrierende Lösung nicht zu lange dem oxydierenden Einflusse der Luft aussetzt, ist wohl selbstverständlich.

Zum Auffangen des abgeschiedenen Stickstoffs wurde ein ähnlicher Apparat, wie er zur Bestimmung des Diazostickstoffs dient, benützt: das Rohr eines kleinen Fraktionierkolbens war parallel dem Hals nach oben gebogen und durch einen Schlauch mit einem T-Rohr verbunden. Der zweite Arm desselben mündete in den Hals eines Tropftrichters, der sich zugleich mit dem Gasableitungsrohr in einem den Fraktionierkolben verschliessenden Gummistopfen befand. Die Zuleitung des aus Natriumbicarbonat entwickelten Kohlendioxyds geschah durch den dritten Arm des T-Rohres. Dadurch stand die Vanadinlösung im Tropftrichter unter dem im Fraktionierkolben herrschenden Druck.

Zur Analyse gab man das Hydroxylamin- oder Hydrazinsalz in den Kolben, setzte den Stopfen mit gefülltem Tropftrichter auf und verband mit dem Kohlensäureentwickler. Wenn im Azotometer alles absorbiert wurde, liess man die Vanadinlösung zufliessen und erwärmte bis zur Vollendung der Reaktion.

Die Vortheile der neuen Methode sind unschwer zu erkennen; nicht nur, dass sie rascher und bequemer zum Ziel führt, gestattet sie auch, zwei sich gegenseitig kontrollierende Bestimmungen auf einmal auszuführen. Ferner ist durch sie eine Bestimmung des Hydroxylamins neben Hydrazin, und beider neben reduzierenden Substanzen möglich.

Liegt gleichzeitig Hydroxylamin und Hydrazin vor, so gibt folgende Ueberlegung die Grundlage zur Berechnung:

14 Gewichtsteile Hydroxylaminstickstoff werden von 8 Gewichtsteilen Sauerstoff freigemacht, auf 10 entstehen 2N.

14 Gewichtsteile Hydrazinstickstoff brauchen 16 Gewichtsteile Sauerstoff, auf 20 entstehen 2N.

Anmerkung: Die Herstellungsweise der benützten Vanadinlösung war, wie folgt: käufliches Ammoniummetavanadat (5 g) wurde in konzentrierter Schwefelsäure (50 ccm), unter Kühlung mit fliessendem Wasser, gelöst, dann mit Wasser verdünnt. Einmal war der Litergehalt 12,27 g, das andere Mal 6,48 g Metavanadat; in beiden Fällen waren die Resultate übereinstimmend.

Analytische Belege.

I. 1. Hydroxylaminsulfatlösung: 8,811 g wasserfreies Salz in 1000 ccm.
Vanadinsäure-Lösung: 10,000 g Pentoxyd in 1000 ccm.
Permanganat-Lösung: 1,794 g abgebbarer Sauerstoff in 1000 ccm.

Verwendete Anzahl von a) Hydroxylaminlösung	b) Vanadinlösung	Permanganat ccm	Sauerstoffverbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 m/ccm.
10	20	4,85	0,008702	
10	20	4,75	0,008523	
10	20	4,85	0,008702	
10	20	4,80	0,008612	
10	20	4,95	0,008881	
10	30	5,00	0,008971	12,08 = 17,20 %

2. Wie 1., nur Vanandinsäurelösung von 6,5 g im Liter.

10	40	5,0	0,008971	11,84 = 16,85 %

3. do. Vanadinlösung; 22,3 g im Liter.

10	15	5,1	0,008986.	

Auf 163,76 g Hydroxylaminsulfat (Molekulargewicht $(NH_4O)_2SO_4$) werden also verbraucht 16,17, 15,84, 16,17, 16,00, 16,51, 16,67, 17,34 16,67, 16,70 Teile Sauerstoff und entwickelt 28,17 und 27,59 Teile Stickstoff. Die gefundenen Werte entsprechen also der Gleichung:

$$SO_4H_2 . (NH_3O)_2 + O = H_2SO_4 + 3H_2O + N_2.$$

II. Hydroxylaminchloridlösung: 13,562 g wasserfreies Salz in 1000 ccm.
Vanadinlösung: 12,27 g NH_4VdO_3 in 1000 ccm.
Permanganatlösung: 1,5564 g abgebbarer Sauerstoff in 1000 ccm.

Verwendete Anzahl ccm a) Hydroxylaminlösung	b) Vanadinlösung	Permanganat verbraucht	Sauerstoffverbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 mm
10	30	11,7	0,01821	
10	30	12,3	0,01914	23,82 = 22,03 %

Auf 69,42 Teile Hydroxylaminchlorid (1 Mol. $NH_3O . HCl$) werden also 9,32 und 9,80 Teile Sauerstoff verbraucht und 15,29 Teile Stickstoff entwickelt, also gilt die Gleichung:

$$2NH_3O . HCl + O = 2HCl + 3H_2O + N_2.$$

III. Hydrazinsulfat: 15 g in 1000 ccm.
Vanadinlösung: 10 g in 1000 ccm.
Permanganat: 1,794 g abgebbarer Sauerstoff in 1000 ccm.

Angewandte ccm				
a) Hydrazinlösung	b) Vanadinlösung	Permanganat ccm	Sauerstoffverbrauch	Ueber Kalilauge aufgef. Stickstoff bei 0° und 760 mm
10	50	20,51	0,03680	
10	50	20,23	0,03630	
10	50	20,20	0,03624	
10	50	19,97	0,03583	1985 = {22,09 % / 21,58 ber.

Auf 1 Mol. Hydrazinsulfat = 129,94 g Gewichtsteile kommen demnach 31,85, 31,34, 31,30, 30,94 Teile = 2 Atome Sauerstoff (1,996, 1,964, 1,959, 1,939) und 28,69 Teile Stickstoff, entsprechend der Gleichung:

$$N_2H_6SO_4 + 2O = N_2 + 2H_2O + H_2SO_4.$$

Die Methode hat sich auch an einigen komplizierter zusammengesetzten Verbindungen gut bewährt.

Ein Hydroxylaminniobat[1]) enthielt 16,89 % Stickstoff (nach Dumas bestimmt). Es verbrauchte 1. 9,50, 2. 9,56, 3. 9,53 % Sauerstoff und enthielt demnach 1. 16,67, 2. 16,78, 3. 16,72 % Stickstoff Aus dem gemessenen Stickstoffvolumen berechnen sich für 1. 16,87 %.

Hydrazinquecksilbersulfat $N_2H_4HgSO_4$[2]) mit 8,58 % Stickstoff ergab, nach der neuen Methode analysiert, 9,08 % N.

---

1) Hofmann und Kohlschütter, Ber. 31, 67.
2) Hofmann und Marburg, Ber. 30, 2019.

Die vorliegende Arbeit ist leider in vielen Richtungen unvollkommen und zwar aus dem Grunde, weil ich nach Ablegung meiner Examina für Naturbeschreibung und für Chemie im Oktober 1897 nicht mehr Zeit und Gelegenheit hatte, die Ausarbeitung zu vollenden.